

## EPOXY RESIN COMPOSITION FOR PREPREG

2. W1292-02

**Patent number:** JP1110526  
**Publication date:** 1989-04-27  
**Inventor:** ISHIKAWA CHUKEI; others: 01  
**Applicant:** ASAHI CHEM IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08G59/50; C08J3/22; C08J5/10  
- european:  
**Application number:** JP19870268248 19871026  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP1110526

**PURPOSE:** To obtain the subject composition for prepreg, having long pot-life even at a high temperature and curable in a short time under heating, by compounding an epoxy resin with a specific one-pack type master batch hardener for epoxy resin at a specific ratio.

**CONSTITUTION:** The objective composition is composed of (A) 100pts.wt. of an epoxy resin and (B) 2-60pts.wt. of a one-pack type master batch hardener composed of (i) a hardener consisting of a core composed of (a) 1-20pts.wt. of dicyandiamide and (b) a powdery amine compound containing at least one tert-amino group in one molecule, free from primary or secondary amino group, and having a bonded group absorbing infrared ray of 1,630-1,680cm<sup>-1</sup> wavenumber and a bonded group absorbing infrared ray of 1,680-1,725cm<sup>-1</sup> wavenumber at least on the surface and a shell composed of (c) a reaction product of the component (b) and an epoxy resin and (ii) 10-50,000pts.wt. (based on 100pts.wt. of the component i) of an epoxy resin.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-110526

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 59/50

C 08 J 3/22  
5/10

識別記号

N J A

N J E

C F C

C F C

庁内整理番号

A-7602-4J

B-7602-4J

8115-4F

6363-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 プリブレグ用エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-268248

⑰ 出 願 昭62(1987)10月26日

⑱ 発 明 者 石 川 忠 敬 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 山 村 英 夫 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プリブレグ用エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

エポキシ樹脂とその硬化剤系とからなるエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂100重量部に対して、硬化剤系が(I)ジシアンジアミド1~20重量部と、(II)1分子中に少なくとも1コの3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(X)と波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(Y)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物(A)をコアとし、上記アミン化合物(A)とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤(I)と、上記硬化剤(I)100重量部に対して10~50,000重量部のエポキシ樹脂(B)とからなる一液性エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤2~60重量部であることを特徴とするプリブレグ用エポキシ樹脂組成物

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はプリブレグ用エポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、高温においても比較的ポットライフが長く、かつ加熱硬化条件において短時間で硬化して優れた耐熱性を与える、プリブレグ用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

(従来技術とその問題点)

エポキシ樹脂は、その硬化物の機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の諸特性に優れているため、電気・電子用絶縁材料、接着剤、塗料の分野において広く使用されている。

炭素繊維、ガラス繊維等を基材とするプリブレグ用途もその代表例の一つであり、従来、プリブレグ用エポキシ樹脂組成物としては、例えば(1)ビスフェノール型あるいはノボラック型エポキシ樹脂と2-メチルイミダゾールのような低級アルキル基置換イミダゾール化合物とからなる組成物、(2)ビスフェノール型あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ジシアンジアミド、および2,4,6-トリズ(ジメチルアミノ)メチルフェノール、三ふつ化ほう素錯塩あるいは3-(3,4-ジクロロフ

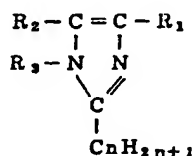
エニル) - 1,1 - ジメチル基からなる組成物などが知られている。

しかし、前記した(1)の組成物は保存安定性に劣り、例えば該組成物をガラスクロス、カーボンクロスなどに含浸させてなるプリプレグの室温における保存あるいは輸送にあつては、調製直後と同等の性能を保持しているのはせいぜい数日間程度であり、それ以上経過すると性能が著しく劣るようになるばかりか、場合によつては使用できなくなることもある。したがって保存ないし輸送に際しては、ドライアイス等の冷却媒体を使用して低湿状態で行うことが必要とされ、作業性、経済性に劣るようになる。

また、前記した(2)の組成物は、上記(1)の組成物に比べて性能保持期間は若干長い(数週間程度)、硬化時の硬化加熱温度が130℃以上の高温を必要とするばかりでなく、後加熱が必要となる。このような高温硬化が必要とされることから、例えばABS成形品との一体成形品を得る場合にはABS樹脂成形品が変形してしまうという不利がみ

$R_3$ はH原子又はアルキル基、 $R_4$ はH原子又はアルキル基)で示されるイミダゾール誘導体とジシアンジアミドとを9:1~1:9の比率で含む硬化剤3~10重量部とを含むことを特徴とするエポキシ組成物が提案されている。(特公昭60-3113号公報参照)。

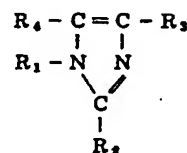
さらに特開昭62-100518号公報には、硬化剤系が下記構造式



(但し、式中nは10~20の整数、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は同一もしくは異り、水素原子、低級アルキル基又はアリール基を要わす。)を有するイミダゾール誘導体とジシアンジアミドを含むことを特徴とするプリプレグ用エポキシ樹脂組成物が提案されている。

られる。このような理由から複合化、一体化に際しては別々に作成しておき、接着剤を用いて接合一体化することが余儀なくされ、作業性に劣り、また高温にするための熱エネルギーが必要となり経済性に劣るようになる。

他方、ポットライフ、作業性、耐薬品性等に優れたエポキシ樹脂組成物として、例えば60~95重量部の固型エポキシ樹脂と40~5重量部の液状エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂45~87重量部と、溶剤10~45重量部と、一般式



(但し、 $R_1$ はカルベモイルアルキル、シアノアルキル、カルボキシアルキル、カルボアルコキシアルキル、又はジアミノ-S-トリアジンアルキル基、 $R_2$ はH原子、アルキル又はアリール基、

しかしながら、これら組成物も常温においての保存安定性は充分でなく、そのため調製後短時間の間に使用しなければならず、長期にわたつて使用可能とするためには、低温で保存することが必要である。その上、これら組成物は一般に溶剤を使用しているので、作業環境の改善および公害問題の解決、さらには省資源を目的とした無溶剤化が大きな課題となつている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は前記の課題を解決した、とりわけプリプレグの製造に好適とされるエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明はエポキシ樹脂と特定の硬化剤系とからなるエポキシ樹脂組成物に関し、詳しくはエポキシ樹脂100重量部に対して、硬化剤系が(Ⅰ)ジシアンジアミド5~25重量部と、(Ⅱ)1分子中に少なくとも1つの3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630~1680 $cm^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基XXと波数1680~1725

$\text{cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(Y)を少くともその表面に有する粉末状アミン化合物(W)をコアとし、上記アミン化合物(W)とエポキシ樹脂の反応生成物をシエルとしてなる硬化剤(I)と、上記硬化剤(I)100重量部に対して10~50,000重量部のエポキシ樹脂(B)とからなる一液性エポキシ樹脂用マスターバッチ型硬化剤が2~60重量部であることを特徴とするブリブreg用エポキシ樹脂組成物であり、好ましくは溶剤を含まないものである。

本発明のブリブreg用エポキシ樹脂組成物によれば、下記の効果が得られる。

- (1) 得られるブリブregは、常温において何ら性能の変化がなく、長期間安定に保存することができ、したがって従来品のように保存あるいは輸送に際してドライアイスなどの冷却用媒体を使用する必要がない。
- (2) 硬化剤系が高温活性なジシアンジアミドと特定のマスターバッチ型の硬化促進剤の組み合わせであるから、この組成物を用いて含浸させる時、溶剤を用いることなく加熱により低粘度化する

るいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどとエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物、さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンその他ウレタン変性エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明に使用されるジシアンジアミドは、例えば「ジマント粉砕機」(日本ニューマテック㈱製)で微粉砕することにより得られる平均粒径50 $\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。

本発明でいう粒径とは、日本粉体工業技術協会誌「粉末工学」(昭和57年発刊)の表-4.4中に示される遠心沈降法または沈降法で測定されるストークス径を指すものである。また、平均粒径は、モード径を指すものである。

以下に、本発明に用いられる一液性エポキシ樹

ことができ、かつ、ワニスの粘度変化が少いために安定な操業条件でブリブregの製造が可能であり、得られる製品の品質は一定している。

- (3) 従来、この種の組成物は硬化させる際の加熱温度が130℃以上の高温であり、また後加熱を必要とするなど、経済性、作業性に劣るものであったが、本発明の組成物は比較的低温(100~110℃)で硬化することができる。
- (4) 得られた硬化物の耐熱性が良好である。

本発明で用いられるエポキシ樹脂は、特に限定するものではなく、平均して1分子当たり2コ以上のエポキシ基を有するものであればよい。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシンなどの多価フェノール、またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸、p-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル、あ

脂用マスターバッチ型硬化剤を構成する成分について詳細に説明する。

本発明で用いられるマスターバッチ型硬化剤は、硬化剤(I)とエポキシ樹脂(B)が一定の比率で混合されてなるものである。まず、硬化剤(I)の説明を行う。硬化剤(I)は、粉末状アミン化合物(W)からなるコアと、このアミン化合物(W)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシエルから構成されている。

ここでいう粉末状アミン化合物(W)は、第3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)を処理して得られるものである。この3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)として、以下のものを挙げることができる。

- (1) 分子中に1コ以上の1級アミノ基を有する化合物および/または2級アミノ基を有する化合物と、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物またはエポキシ化合物との反応生成物(a-1)；ただし、反応生成物の分子中に、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものは除外する。

## (2) イミダゾール化合物 (a-2)

反応生成物 (a-1) の原料について説明する。

1 分子中に 1 コ以上の 1 級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第 1 アミン、脂環式第 1 アミン、芳香族第 1 アミンのいずれを用いてもよい。

脂肪族第 1 アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどを挙げることができる。

脂環式第 1 アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルピペラジンを挙げることができる。

芳香族第 1 アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどを挙げることができる。

1 分子中に 1 コ以上の 2 級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第 2 アミン、脂環式第 2 ア

ミン、芳香族第 2 アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物のいずれを用いてもよい。

脂肪族第 2 アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンなどを挙げることができる。

脂環式第 2 アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペラジンを挙げることができる。

芳香族第 2 アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミンなどを挙げることができる。

イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよびここに挙げたイミダゾール化合物のカル

ボン酸塩を挙げることができる。

イミダゾリン化合物としては、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリンなどを挙げることができる。

反応生成物 (a-1) の他の原料の例を以下に述べる。

カルボン酸化合物：例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダノマー酸など。

スルホン酸化合物：例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸など。

イソシアネート化合物：例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど。

エポキシ化合物：モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれ又はそれらの混合物を用いてもよい。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエー

テル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキッド、プロピレンオキッド、バラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、エポキシ樹脂などを挙げることができる。

ジエポキシ化合物としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、カテコール、レゾルジンなどの二価のフェノール化合物、またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの二価アルコール化合物、p-オキシ安息香酸、p-オキシナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などのジカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル

芳香族第 2 アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミンなどを挙げることができる。

イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよびここに挙げたイミダゾール化合物のカル

ボン酸塩を挙げることができる。

イミダゾリン化合物としては、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリンなどを挙げることができる。

反応生成物 (a-1) の他の原料の例を以下に述べる。

カルボン酸化合物：例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダノマー酸など。

スルホン酸化合物：例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸など。

イソシアネート化合物：例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど。

エポキシ化合物：モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれ又はそれらの混合物を用いてもよい。

モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエー

(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレートなどの脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。

好ましいアミン化合物(a-1)は、N-メチルピペラジンあるいは、ジエチルアミノプロピルアミンとエポキシ化合物の反応生成物であり、第2アミンの活性水素原子1当量に、エポキシ化合物のエポキシ1当量を反応させて得られるものである。

イミダゾール化合物(a-2)としては、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールなどを挙げることができる。

好ましいアミン化合物(a)として、第1または第2アミンとエポキシ含有化合物を、アミン化合物の活性水素原子1当量に対しエポキシ化合物のエ

ルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、使用される1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、アリルグリシジルエーテル、p-ト-ブチルフエニルグリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキシ化合物、あるいはエポキシ樹脂が挙げられる。優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためには、イミダゾール化合物として、2-メチルイミダゾールあるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としては、ビスフエノールAとエピクロルヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。

ポキシ基0.8~1.2当量の割合で反応させて得られる生成物があげられる。

これらのアミン化合物(a)の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためには、1分子中にヒドロキシ基を1個以上有するイミダゾール誘導体が好ましい。

用いられるさらに好ましいアミン化合物は、イミダゾール化合物と分子中に少なくとも2コのエポキシ基を有する化合物との反応により生成する分子中に少なくとも2コのヒドロキシ基を有する化合物である。そのようなイミダゾール誘導体としては、例えばイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物の付加化合物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。カ

このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物は、1~5モルのイミダゾールと1~5モルのエポキシ化合物を反応させ、従来公知の一般的方法で行なうことができる。

第3アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)の平均粒径は特別に制限するものではないが、平均粒径が大きすぎる場合、硬化性を低下させたり、硬化物の機械的な物性を損なうことがある。好ましくは平均粒径50μを越えないものであり、これ以上平均粒径が大きくなると硬化物の物性において、耐薬品性、機械的強度の低下を招く。最適には10μを越えないものである。

用いられる化合物(A)において、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものを除外する目的は、これらの基を有する化合物をエポキシ樹脂、とりわけ液状エポキシ樹脂に配合するときに、配合品の粘度が極端に高くなるのを避けるためである。

粉末状アミン化合物(A)中の1630~1680 cm<sup>-1</sup>および1680~1725 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結

合基は、赤外分光光度計を用いて測定することができるが、フーリエ変換式赤外分光光度計を用いることにより、より詳細に解析できる。

1630~1680  $\text{cm}^{-1}$  の吸収を有する結合基(X)のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。

1680~1725  $\text{cm}^{-1}$  の吸収を有する結合基(Y)のうち、特に有用なものとして、ビュレット結合を挙げることができる。

このウレア結合、ビュレット結合は、イソシアネート化合物と水または1分子中に1ヶ以上の第一級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。

結合基(X)の代表であるウレア結合、および(Y)の代表であるビュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1ヶ以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2ヶ以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。代表的なイソシアネート化合物としては、

イソシアネート化合物と $\alpha, \omega$ -ジヒドロキシアルカン類との反応生成物、イソシアネート化合物とビスフェノール類との反応生成物も用いることができる。イソシアネート化合物と水との予備反応生成物も使用することができる。

結合基(X)および(Y)の代表であるウレア結合またはビュレット結合を生成させるための1分子中に1ヶ以上の第一級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。

脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミンを挙げることができる。

脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミ

脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネートを挙げることができる。

脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートを挙げることができる。

脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを挙げることができる。

脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサンを挙げることができる。

また、上記のイソシアネート化合物と1分子中に水酸基を有する化合物とのアダクト、例えば、

シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。

芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

粉末状アミン化合物(A)において、結合基(X)および結合基(Y)は、それぞれ1~1000 meq/ $K_g$ および1~1000 meq/ $K_g$ の範囲の濃度を有していることが好ましい。結合基(X)の濃度が1 meq/ $K_g$ より低い場合には化合物(A)の機械的な強さが充分でないため、配合品の可使用時間が短い。また、1000 meq/ $K_g$ より高い場合は硬化性が悪くなり、高温硬化が必要になるため実用的でない。さらに好ましい結合基(X)の濃度範囲は10~300 meq/ $K_g$ である。

結合基(Y)の濃度が1 meq/ $K_g$ より低い場合は化合物(A)の機械的な強さが充分でないため配合品の可使用時間が短い。また、1000 meq/ $K_g$ より高くなると硬化性が悪く、高温硬化が必要になるため

実用的でない。さらに好ましい結合基(X)の範囲は10 ~ 200 meq/Kgである。

粉末状アミン化合物(A)として好ましいのは、結合基(X)および結合基(Y)の他に、波数が1730 ~ 1755 cm<sup>-1</sup>の赤外線を吸収する結合基(Z)を有することである。

この結合基(Z)のうち、特に有用なものは、ウレタン結合などのカルボニル基である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と1分子中に1コ以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。

結合基(Z)の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる1分子中に1コ以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコールなどのアルコール化合物、フェノール化合物を用いることができる。

脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコ

脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノールを挙げることができる。

芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シンナミルアルコールなどのモノアルコール類を挙げることができる。

これらのアルコールにおいては、第1級、第2級または第3級アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1コ以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1コ以上の水酸基、カルボキシ基、1級または2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1コ以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。

フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトールなどの一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの二価フェノール、ピロガロール、フロログルシンなどの三価フェノールを挙げることができる。

ール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類を挙げることができる。その他エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの二価アルコール類、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの三価アルコール類、ペンタエリスリトールなどの四価アルコール類を挙げることができる。

脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコールを挙げることができる。

これら一分子中に1コ以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

粉末状アミン化合物(A)中の結合基(Z)の好ましい濃度範囲は、1 ~ 200 meq/Kgである。結合基(Z)の濃度が1 meq/Kgより低い場合には配合品の可使用時間が短い。また、200 meq/Kgより高い場合は硬化性が悪く、高温での硬化条件が必要となるため、実用的ではない。さらに好ましい結合基(Z)の濃度範囲は5 ~ 100 meq/Kgである。

また結合基(X)と結合基(Y)の濃度の合計に対する結合基(Z)の濃度比

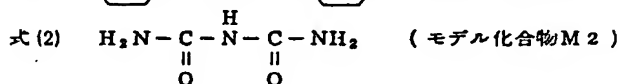
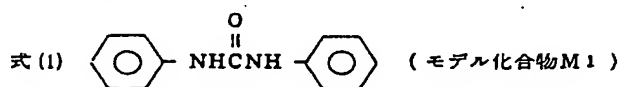
$$\frac{\text{結合基(Z)}}{\text{結合基(X) + 結合基(Y)}}$$

が0.05 ~ 1.0の範囲が好ましい。濃度比が0.05より小さい場合には、化合物(B)の凝集力が強くなり、硬化温度を実用範囲より高めに設定する必要があり、1.0より大きい場合には逆に化合物(B)の凝集力が弱く、配合品の貯蔵安定性に欠け、機械



的せん断力への抵抗性も低下する。

結合基(X)および結合基(Y)の濃度の定量は、それぞれの結合基を有する式(1)および(2)に示すモデル化合物と、結合基(X)および結合基(Y)を有せず、かつ特異な波長の赤外線を吸収する官能基を有する標準物質を用いて、検量線を作成した後、標準物質と粉末状アミン化合物(A)を一定の比率で混合して、その混合物の赤外線の吸収強度、すなわち、 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$  および  $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$  の吸収強度を測定し、検量線から濃度を算出すればよい。標準物質の例として、2,3-ジメチル、2,3-ジシアノブタンを挙げることができ、この物質の  $2220 \sim 2250 \text{ cm}^{-1}$  に存在するシアノ基にもとづく吸収強度を利用できる。



また、結合基(Z)の定量は、結合基(X)および結合

化分量、④第3アミノ基を有する化合物(a)に対するイソシアネート化合物量およびイソシアネートの種類をかえることによつて行うことができる。

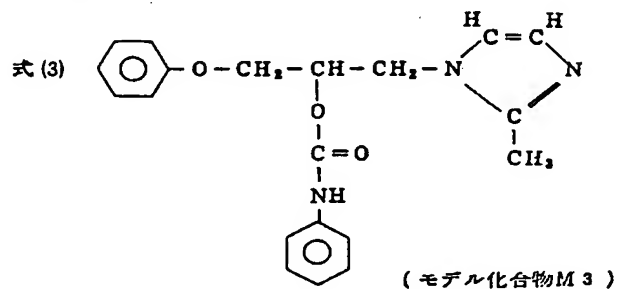
エポキシ樹脂(B)中に第3アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させるには、三本ロールなどの機械的せん断力を加えながら混合することが好ましい。

エポキシ樹脂(B)は前記したエポキシ樹脂(B)の中から選ばれるものである。

粉末状アミン化合物(A)からなるコアの表面をおおうシエルの厚みは、平均層厚で  $50 \sim 10000 \text{ Å}$  が好ましい。 $50 \text{ Å}$  以下では、可使時間が十分でなく、 $10000 \text{ Å}$  以上では、硬化温度が高くなりすぎるため実用的でない。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察される。特に好ましいシエルの厚みは、平均層厚で  $100 \sim 1000 \text{ Å}$  である。

本発明で用いられるマスターバッチ型硬化剤の必須の成分であるエポキシ樹脂(B)は、第3アミノ基を有する化合物(a)を水の存在下でイソシアネー

基(Y)と同様に、式(3)に示すモデル化合物と2,3-ジメチル、2,3-ジシアノブタンを用いて行うことができる。



本発明で用いられるマスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂(B)中に第3アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応を行わしめる方法を挙げることができる。この反応によつてコアの表面にシエルを形成させることができる。コアである粉末状アミン化合物(A)中の結合基(X)、(Y)、(Z)の濃度調節は、④第3アミノ基を有する化合物(a)に対する

化合物と反応させるための媒体としての役割を有しているが、さらにエポキシ樹脂(B)の一部が粉末状アミン化合物(A)と反応してシエルを形成することによつて硬化剤としての貯蔵安定性を向上させようという積極的な役割を有している。

粉末状アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の重量比率は  $1/0.1 \sim 1/500$  の範囲である。 $1/0.1$  より大きい場合には、粉末状アミン化合物(A)がエポキシ樹脂(B)中に分散できない。

$1/500$  より小さい場合には、硬化剤としての性能を発揮しない。好ましくは  $1/1 \sim 1/5$  である。

本発明で用いられるマスターバッチ型硬化剤は、室温で液状またはペースト状である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、ジシアンジアミドおよびマスターバッチ型硬化剤を均一に混合することにより得られる。

混合量は硬化性、硬化物性の面から決定されるものであるが、エポキシ樹脂 100 重量部に対し、ジシアンジアミド 1 ~ 20 重量部、マスターバッチ型硬化剤は 2 ~ 60 重量部の範囲である。

本発明の組成物には、用途に応じて反応性稀釈剤、充てん剤、顔料その他の添加剤を併用できるし、必要な場合溶剤の使用も可能である。

ブリブregを得るための対象とされる基材としては、炭素繊維、ガラス繊維、マイカ、アスベスト、芳香族ポリアミド繊維、これらの織布、不織布さらには紙等が用いられる。

本発明のワニスを用いてブリブregを得るにあつて、含浸速度を速くするためには、40℃～90℃に加熱することによつてワニス粘度を下げ、通常の方法すなわち基材をワニスに浸漬させるか、あるいは基材をワニスに塗布し、所定量の組成物を付着させればよい。

その後、さらにワニスを含浸した繊維強化材を温度100～160℃の熱風炉等によつて、一部加熱硬化(B-ステージ化)させてブリブregを得る。

#### (発明の効果)

本発明のブリブreg用エポキシ樹脂組成物は、後記の実施例、比較例から明らかなように、長い

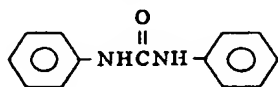
これを粉砕して、平均粒径5μの粉末状アミン化合物X-1を得た。

#### 参考例2 (結合基X, Y, Zを有する化合物の合成)

ジフェニルメタンジイソシアネート1モルに0.5モルのヘキサメチレンジアミンを予め反応させておき、これにビスフェノールA 0.75モルを加えて、さらに反応を行うことによつてポリマーPを得た。

#### 参考例3 (検査線の作成)

標準物質として2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを用い、これとモデル化合物(M1)



とから、実際の重量比とモデル化合物(M1)の1630～1660 cm<sup>-1</sup>の吸収帯の面積と、標準物質の2220～2250 cm<sup>-1</sup>の吸収帯の面積比とを関係づける検査線を作成した。その結果を第1図に示す。

同様にして、モデル化合物(M2)

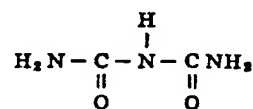
ポットライフを有し、繊維基材を含浸させたブリブregは可使時間が長く、かつ得られた硬化物は非常に高いTgを示すため、広い分野に利用できる。例えば、炭素繊維強化プラスチックとして、ゴルフクラブシャフトやテニスラケット、釣竿などのいわゆるプレミアムスポーツ用品や、ガラス繊維に含浸させた銅張積層板用途、あるいはマイカテープや前記繊維基材に含浸させ、B-ステージ化したフィルム状接着材や絶縁材料、鋼管の防食テープ積層構造体等に利用できる。

#### (実施例および比較例)

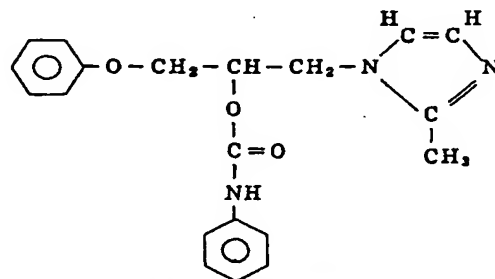
以下例をあげて本発明を説明するが、これらの例によつて本発明の範囲は制限されるものではない。なお、例中の「部」は重量部を示す。

#### 参考例1 (第3級アミノ基を有する化合物(a)の合成)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-330(旭化成工業製、エポキシ当量185)1モルと2-メチルイミダゾール1.5モルを、メタノールとトルエン中、80℃で反応させた後、溶媒を減圧で留去することによつて、固体状化合物を得た。



の1680～1725 cm<sup>-1</sup>の吸収帯面積、およびモデル化合物(M3)



の1730～1755 cm<sup>-1</sup>の吸収帯面積と標準物質の2220～2250 cm<sup>-1</sup>の吸収帯の面積比と、実際の重量比を関係づける検査線を作成した。その結果を同じく図1に示す。

なお、IRスペクトルの測定には、日本電子製FT-IR(JIR-100)を用いた。

#### 参考例4 (マスターバッチ型硬化剤の合成)

参考例2で得られたポリマーP 1gを、99g

のキシレン/メタノール(1/1)の混合溶剤に溶解した。この溶液中に、予め平均5 $\mu$ に粉砕した1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(2PZ-CN)50 $\mu$ を加えて、25 $^{\circ}$ Cで5分間攪拌した後、すみやかに濾過を行つて、ケーキを濾別し、そのケーキを50 $^{\circ}$ Cで5~10 mmHgの減圧下に混合溶剤を揮散させた。その際、濾液中の不揮発分を測定したところ、0.3重量%であり、残りの0.7重量%は2PZ-CNに付着したものである。

こうして得られた粉末状化合物を10 $\mu$ 採り、これにAER-331(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、旭化成樹脂製、エポキシ当量189)20 $\mu$ を加えて三本ロールを用いて均一に混合して、マスターバッチ型硬化剤H-130 $\mu$ を得た。得られたマスターバッチ型硬化剤H-1の粘度は22万cps(25 $^{\circ}$ C)であつた。また40 $^{\circ}$ Cの雰囲気中1週間放置した後の粘度は25万cpsであり、ほとんど粘度の変化はなかつた。

このマスターバッチ型硬化剤30 $\mu$ に、更に

#### (マスターバッチ型硬化剤の分析)

マスターバッチ型硬化剤H-215 $\mu$ をキシレン100 $\mu$ と混合して1昼夜放置したところ、キシレンに不溶の成分が沈殿してきた。この沈殿物をロ別したところ、5.6 $\mu$ の沈殿物が得られた。ロ液からキシレンを減圧乾燥して、残った粘りやうな液体はIR分析、KI-HC $\angle$ 方法によるエポキシ当量の測定によりAER-331と同定された。一方、沈殿物を40 $^{\circ}$ Cで減圧乾燥させて分析用サンプルを得た。この分析用サンプル3.3 $\mu$ に標準物質として2,3-ジメチル、2,3-ジシアノブタン10 $\mu$ を加え、乳鉢で粉砕混合後、その混合品2 $\mu$ を50 $\mu$ のKB $\angle$ と共に粉砕して、錠剤成型機を用いて、直径8 mmの錠剤を作成した。

本錠剤を用いて、日本電子機器製JIR-100型のFT-IR測定装置により赤外スペクトル図を得た。得られた図のうち、1500~1800 $\text{cm}^{-1}$ の赤外線領域の波長領域におけるスペクトル図から予め作成した検量線を用いて、結合基(1)の濃度を求めたところ、55 meq/Kg-粉末アミン化合物であつた。

AER-331120 $\mu$ を加えて、三本ロールを用いて、120 $\mu$ /分の吐出量で混合し、配合品F-1を得た。

配合品F-1を50 $^{\circ}$ Cで放置して粘度の変化を調べた。配合品の初期粘度は、25 $^{\circ}$ Cで190ポイズであつた。50 $^{\circ}$ Cで1週間経過後の粘度は250ポイズであり、粘度倍数は1.32倍であつた。

また、配合品F-1の120 $^{\circ}$ Cでのゲル化時間を熱板上でのストロークキュア法で調べたところ、210秒であり、硬化可能であることがわかつた。

#### 参考例5(マスターバッチ型硬化剤の合成)

攪拌器、温度検出器を備えた1Lのセパラブルプラスチック中で、AER-331400 $\mu$ に粉末アミン化合物X-1200 $\mu$ 、さらに水5 $\mu$ を加えて均一に混合したのち、トリレンジイソシアネート(TDI)18 $\mu$ を加えて、40 $^{\circ}$ Cで攪拌しながら2時間反応を続けたところ、残存するTDIは0.1 $\mu$ 以下となり、マスターバッチ型硬化剤H-2を得た。

1680~1725 $\text{cm}^{-1}$ の波長領域および1730~1755 $\text{cm}^{-1}$ の波長領域の吸収も全く同様にして、結合基(1)、結合基(2)を求めたところ、それぞれ25 meq/Kg、15 meq/Kgであつた。

本硬化剤H-230 $\mu$ に、AER-331100 $\mu$ およびエポメートB-002(油化シエル社硬化剤)40 $\mu$ を加えて、25 $^{\circ}$ Cで硬化させて、電子顕微鏡用の試料を作成した。その試料をスライスして、透過型電子顕微鏡により、断面を撮影し、第2図に示した。第2図からシエルが形成されていることがわかる。

#### 実施例1~8

エポキシ樹脂AER-331L(旭化成工業(株)製ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル、エポキシ当量=189)に平均粒径8 $\mu\text{m}$ のジシアンジアミドおよび参考例5で得たマスターバッチ型硬化剤H-2を表-1に示す量添加し、3本ロールで混練し、ワニス組成物を得た。

ワニスの一部を取り出し、60 $^{\circ}$ Cで調製直後および6時間後の粘度を測定し、さらにポットライ

フを50℃で評価した。粘度はDH型粘度計で測定した。

ジシアンジアミドの沈降は、いずれの組成でも認められなかった。ゲル化時間はキュラストメーターによるトルクの立上がり時間とした。

ワニスを60℃に加温し、ガラス不織布に含浸させ、熱風炉により140℃で8分加熱することによりプリブレグを得た。このサンプルの一部を切り出し、25℃で1ヶ月放置後のプリブレグの状態を指触評価した。このプリブレグを140℃で30分、30 kg/cm<sup>2</sup>加圧加熱で硬化させた後、サンプルをガラス繊維の織目に対し、斜め方向に切り出し、レオパイロンⅢ型を用いて昇温速度3℃/minでT<sub>g</sub>を測定した。結果を表-1に示す。

#### 比較例1～6

前記参考例5のマスターバッチ型硬化剤II-2の代りに、従来から知られているジシアンジアミド用の硬化促進剤DCMU(3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea)、PMU(3-phenyl-1,1-dimethyl urea)およびBDMA

(Benzyl Dimethyl amino)を用いた組成物、および平均粒径70 μmのジシアンジアミドを用いた組成物を実施例と同様の方法で評価した。また、この組成物を用いて実施例と同様の方法によりプリブレグを得た。結果を表-1に示す。

以下余白

表 - 1

エポキシ樹脂組成物	実 施 例								比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
組 成														
AER 331L (部)	100	95	92	98	92	80	98	92	100	100	100	100	100	96
ジシアンジアミド (部)	18	8	6	11	4	2	8	6	8	4	8	4	0	8
マスターバッチ型硬化剤 (部)	2	6	12	6	50	30	6	12	—	—	—	—	—	6B)
DCMU (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
PMU (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2	—	—
BDMA (部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
粘 度 調液直後 (cP)														
25℃	17000	20000	20000	20000	24000	22000	20000	20000	18000	16500	19000	17000	16000	16000
50℃	690	740	740	730	850	800	740	740	720	700	720	710	710	710
80℃	100	105	110	105	100	120	105	110	125	100	125	120	120	120
50℃×1週間後の粘度倍率(倍)	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	固分比
ゲル化時間(分)														
120℃	18.6	11.4	5.7	10.2	2.5	3.2	11.4	5.7	11.0	10.1	13.5	16.3	6.2	12.4
140℃	4.1	2.4	1.4	1.9	0.9	1.1	2.4	1.4	3.1	7.1	3.6	6.6	1.2	2.7
プリブレグ硬化条件 (℃×分)	140×30	140×30	140×30	140×30	140×30	140×30	100×30	100×30	140×30	140×30	140×30	140×30	140×30	140×30
プリブレグ保存性	○(12)	○	○	○	○	○	○	○	×(B)	×	×	×	×	○
T <sub>g</sub> (℃)	155	166	172	156	179	181	164	162	149	147	150	149	152	150

注1) 平均粒径 70 μm

注2) プリブレグは消度な粘着性を有し、25℃の室内に2ヵ月放置後顕著な粘着性の変化が認められず、保存安定性良好

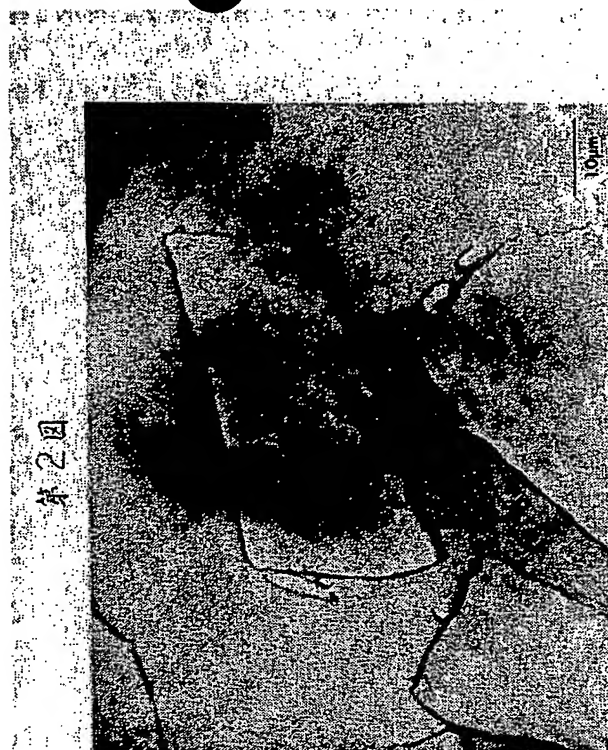
注3) 25℃で2週間放置後に粘着性が完全に消失

## 4. 図面の簡単な説明

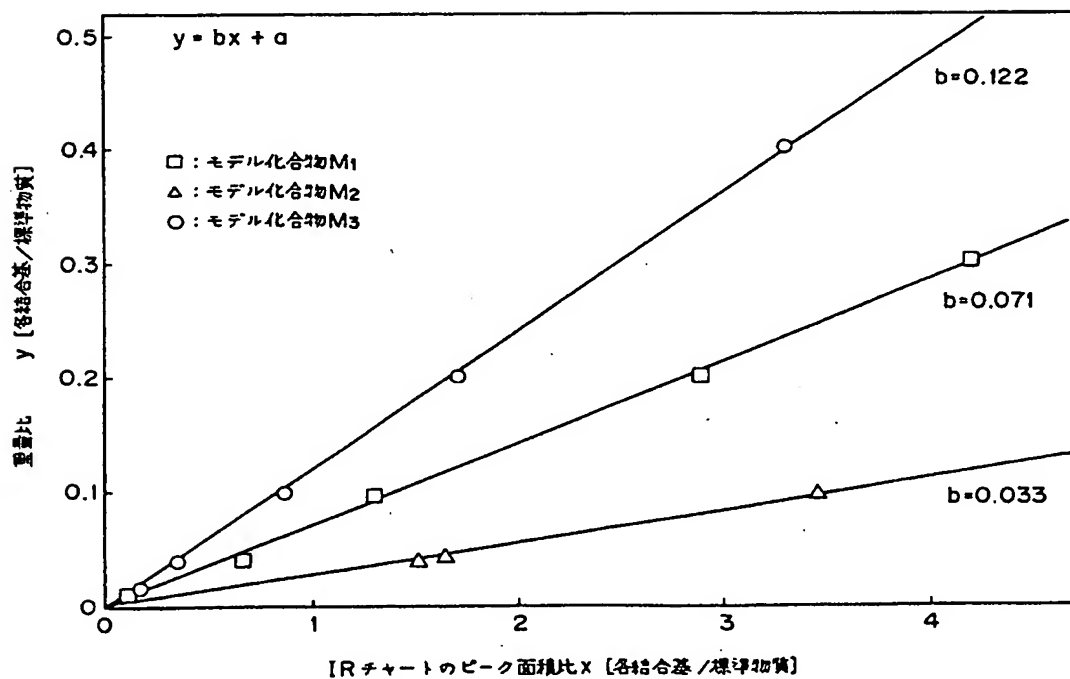
第1図はモデル化合物の標準物質に対する重量比とIRチャートの面積比の関係を示すグラフである。

第2図は参考例5によつて得られた硬化剤(I)の粒子構造(断面)を示す電子顕微鏡写真である。

特許出願人 旭化成工業株式会社



第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**